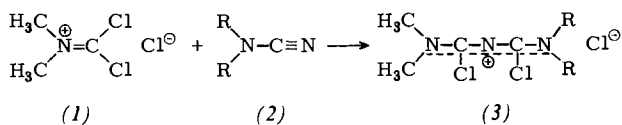


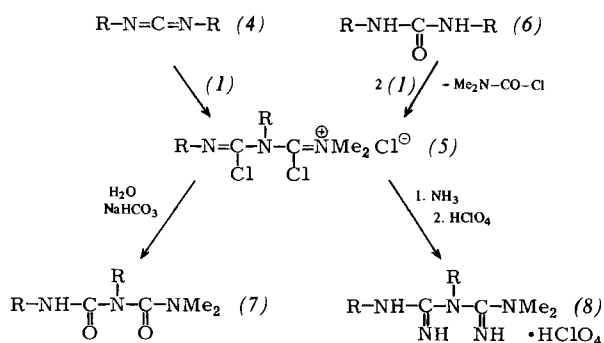
# Neue Reagentien für die Synthese von Heterocyclen aus Carbodiimiden und Phosgeniminiumsalzen<sup>[1]</sup>

Von Asher Elgavi und Heinz Günter Viehe<sup>[\*]</sup>

(Dichlormethylen)dimethylammoniumsalze („Phosgeniminiumsalze“) (1) sind stabile elektrophile Reagentien vom Mannich-Böhme- und Vilsmeier-Haack-Arnold-Typ<sup>[2]</sup>. Diese Salze addieren sich schnell an elektronenreiche Mehrfachbindungen; z. B. ergeben sie mit Cyanamid (2) das Azatrimethincyanin (3)<sup>[3]</sup>.



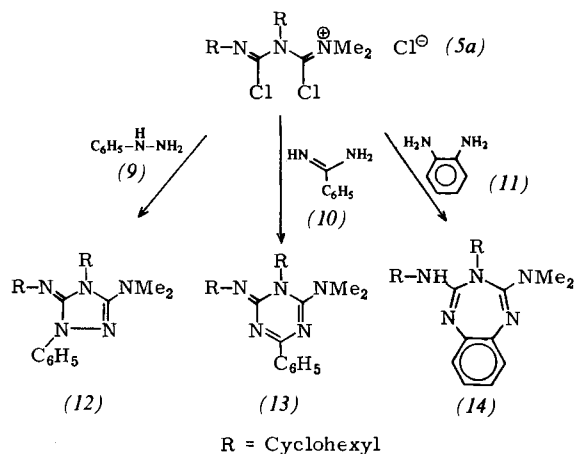
Wir fanden jetzt, daß Carbodiimide (4) mit (1) die Addukte (5) bilden. Die gleichen Addukte entstehen auch aus *N,N'*-disubstituierten Harnstoffen (6) mit (1). Die mit (3) isomeren Biselektrophile (5) können als Trichloride des 1,1,3,5-tetrasubstituierten Biurets (7) aufgefaßt werden, in das sie bei der Hydrolyse übergehen. Aminolyse oder Ammonolyse von (5) führt zu den Biguaniden (8) (siehe Tabelle 1).



(a), R = Cyclohexyl; (b), R = CH<sub>3</sub>

(1,3-Dichlor-2,4-dicyclohexyl-2,4-diaza-3-butenylen)dime-thylammoniumchlorid (5a) ist ein wertvolles Reagens für

den Ringschluß zu Heterocyclen, z. B. zum Triazolinimin (12), zum Triazinimin (13) und zum Benzotriazepin (14) (siehe Tabelle 1).



## Arbeitsvorschriften

(5a): Eine Mischung aus Dicyclohexylcarbodiimid (4a) und (1) (Molverhältnis 1 : 1) in Chloroform wird bei Raumtemperatur bis zur Auflösung von (1) gerührt. Nach dem Einengen der Lösung wird (5a) mit Ether als weißer, hygroskopischer Niederschlag gefällt.

(5b): 1,3-Dimethylharnstoff (6b) und (1) (Molverhältnis 1 : 2) werden in Chloroform unter Rückfluß bis zur Auflösung von (1) erhitzt (ca. 1 h) und wie bei (5a) beschrieben aufgearbeitet.

(14): Eine unter Rückfluß siedende Mischung von 3,68 g (5a) und 10,8 g *o*-Phenylendiamin (11) in 40 ml Dichlormethan wird über Nacht gerührt. Nach dem Einengen wird die Lösung mit wasserfreiem Ether versetzt, wobei das farblose Hydrochlorid von (14) ausfällt (4,6 g, 87% Ausbeute). Die Base (14) wird durch Behandlung mit konz. KOH bei 0°C freigesetzt und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. – (12) und (13) werden analog dargestellt.

Tabelle 1. Eigenschaften der neuen Verbindungen.

Verb.	R	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR [cm <sup>-1</sup> ] (in CHCl <sub>3</sub> )	<sup>1</sup> H-NMR (δ-Werte) [a]
(5a)	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	95	95	2940, 2860, 1720, 1650, 1620	1.0–2.5 (20H, m), 3.5 (2H, m), 3.8 (6H, s)
(5b)	CH <sub>3</sub>	94	Öl	2960, 2700, 1720, 1655	3.2–3.4 (m)
(7a)	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	95	154	3000, 2940, 2880, 1640, 1500	1.0–2.0 (20H, m), 2.95 (6H, s), 3.5–3.8 (2H, m), 5.0 (1H, d, J = 7.5 Hz) [b]
(8a)·HClO <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	80	190	3440, 3360, 2930, 2850, 1595, 1565, 1500, 1100	1.0–2.1 (20H, m), 3.05 (6H, s), 3.3–3.5 (2H, m), 5.3–5.7 (4H, br.) [b]
(12)	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	30	92	2930, 2860, 1630, 1580	1.0–2.0 (20H, m), 2.70 (6H, s), 2.8 (2H, m), 7.3 (5H, m)
(13)	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	72	154	2925, 2850, 1635, 1590, 1535	1.2–1.9 (18H, m), 2.6 (2H, m), 3.07 (6H, s), 3.5 (1H, m), 4.2 (1H, m), 7.4 (3H, m), 8.3 (2H, m)
(13)·HCl [c]	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	80	140	2930, 2850, 1635, 1585, 1538, 1492	1.3–2.0 (20H, m), 3.44 (6H, s), 4.1–4.2 (2H, m), 7.5 (3H, m), 8.42 (2H, m), 10.2 (1H, d, J = 7 Hz) [b]
(14)	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	70	142	3440, 3030, 2930	1.0–1.9 (18H, m), 2.3 (2H, m), 3.13 (6H, s), 3.5 und 3.74 (2H, m), 4.20 (1H, m), 6.9–7.1 (4H, m)

[a] In CDCl<sub>3</sub>, TMS = 0.

[b] NH-Protonen, mit F<sub>3</sub>C–CO<sub>2</sub>D austauschbar.

[c] Protonierung am exocyclischen Imino-Stickstoffatom, da die CH–NH-Kopplung beobachtet wurde.

[\*] Dr. A. Elgavi  
Bar Ilan University  
Ramat-Gan (Israel)  
Prof. Dr. H. G. Viehe  
Laboratoire de Chimie Organique  
Université de Louvain  
Place Louis Pasteur, 1  
B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)

Eingegangen am 20. Januar 1977 [Z 653a]

- [1] Iminium-Chemie, 16. Mitteilung. – 15. Mitteilung: B. Caillaux, P. George, F. Tataruch, Z. Janousek, H. G. Viehe, *Chimia* 30, 387 (1976).
- [2] Zusammenfassungen siehe H. Böhme, H. G. Viehe: *Iminium Salts in Organic Chemistry*. Wiley, New York 1976.
- [3] Z. Janousek, H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 85, 90 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 74 (1973).